

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-134106  
(43)Date of publication of application : 07.06.1991

---

(51)Int.Cl. B22F 9/00  
B22F 9/24

---

(21)Application number : 02-275116 (71)Applicant : STUDIENGES KOHLE MBH  
(22)Date of filing : 12.10.1990 (72)Inventor : BOENNEMANN HELMUT  
BRIJOUX WERNER  
JOUSSEN THOMAS

---

(30)Priority  
Priority number : 89 3934351 Priority date : 14.10.1989 Priority country : DE

---

**(54) MICROCRYSTALLINE-AMORPHOUS METAL AND/OR ALLOY POWDER AND METAL AND/OR ALLOY DISSOLVED WITHOUT PROTECTIVE COLLOID IN ORGANIC SOLVENT**

**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the highly dispersed metal and/or alloy powder by allowing metal salt to react with the hydrides or organic boron compds. of 1 or 2 main groups in a periodic table of elements (PSE) in an inert organic solvent.

CONSTITUTION: The hydrogen compds. MH<sub>n</sub> of metal M of 1 or 2 main groups in PSE are allowed to exist in a solvent. This MH<sub>n</sub> is reacted with metal salt in an inert organic solvent. Or, the MH<sub>n</sub> is reacted with NR''4(BR<sub>3</sub>H), NR''4[BR<sub>n</sub>(OR')<sub>3-n</sub>H] [where, R is 1-6C alkyl or Ar-(1-6C) alkyl, R' is 1-6C alkyl, aryl or Ar-(1-6C) alkyl, R'' is 1-6C alkyl, aryl, Ar-(1-6C) alkyl or tri-(1-6C) alkyl, and (n) is 0, 1 or 2] and metal salt in an inert organic solvent. Then, the microcrystalline-amorphous metal and/or alloy highly dispersed in the form of powder or a colloid is obtd.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平3-134106

⑩ Int. Cl. 5

B 22 F 9/00  
9/24

識別記号

府内整理番号

B Z 7511-4K  
7511-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)6月7日

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全16頁)

④ 発明の名称 有機溶媒中、保護コロイドの不存在で溶解した微晶質一アモルファス金属及び／又は合金粉末並びに金属及び／又は合金

② 特願 平2-275116

② 出願 平2(1990)10月12日

優先権主張 ③ 1989年10月14日 ③ 西ドイツ(DE)③P3934351.0

⑤ 発明者 ヘルムート・ベネマン ドイツ国デー-4330 ミュールハイム／ルール、カイゼル・ビルヘルム - ブラツツ 1番地

⑥ 出願人 シュツウディエンゲゼ ドイツ国デー-4330 ミュールハイム／ルール、カイゼル・ビルヘルム - ブラツツ 1番地  
ルシヤフト・コール・ミット・ベシュレンク  
テル・ハフツング

⑦ 代理人 弁理士 青山 葵 外2名  
最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

有機溶媒中、保護コロイドの不存在で溶解した微晶質一アモルファス金属及び／又は合金粉末並びに金属及び／又は合金

## 2. 特許請求の範囲

1. 不活性有機溶媒中、金属塩を、錯化剤により溶液中に保持した元素周期表(PSE)のI又は2主族の金属水素化物と、又はNR<sup>+</sup>(BR<sub>n</sub>H), NR<sup>+</sup>[BR<sub>n</sub>(OR')<sub>2-n</sub>H](R=C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル; R'=C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、アリール、Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル; R''=C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、アリール、Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、トリ-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル; n=0、1、2)と反応させることを特徴とする、粉末又はコロイドの形で高度に分散した微晶質一アモルファス金属及び／又は合金の製造法。

2. 金属塩として、個々に又は混合して、有機溶媒に溶解及び／又は懸濁したPSEのIV A、I B、II B、V B、VI B、VII B及びVIII B族の金属の

塩を用いてPSEの1次又は1次族の金属水素化物MH<sub>x</sub>(x=1、2)と、-30℃ないし+150℃、好ましくは0℃ないし+80℃で、一般式BR<sub>n</sub>, BR<sub>n</sub>(OR')<sub>2-n</sub>又はGaR<sub>n</sub>, GaR<sub>n</sub>(OR)<sub>2-n</sub>(式中、R, R'及びnはそれぞれ上記と同意義)の錯化剤の存在下に反応させる、請求項1の方法。

3. 金属塩をドナー錯体の形で使用する請求項1及び2の方法。

4. 金属塩を金属水素化物及び化学量論的量以下の錯化剤と反応させる請求項1ないし3の方法。

5. 錯化剤をそれぞれBR<sub>n</sub>又はBR<sub>n</sub>(OR')<sub>2-n</sub>の形に酸性化により再生する請求項1ないし4の方法。

6. 非鉄又は貴金属の塩を、個々に又は混合してテトラアルキルアンモニウムトリ有機水素化ホウ酸塩とTHF中で反応させる請求項1ないし3の方法。

7. 反応を担体材料の存在下に行なう請求項1

## 特開平3-134106(2)

ないし6の方法。

8. 非鉄又は貴金属のドナー錯体を個々に又は混合してテトラアルキルアンモニウムトリ有機水素化ホウ酸塩又はアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属水素化物とTHF及び/又は炭化水素中、錯化剤の存在下に反応させるTHF及び/又は炭化水素中コロイド溶液の形の金属又は合金の請求項1ないし3の製造法。

9. 請求項1及び6で得られるTHF及び/又は炭化水素中の金属又は合金のコロイド溶液。

10. THF及び/又は炭化水素中、コロイド溶液の形の金属又は合金が無機又は有機担体材料及び/又は該担体へのそれらの結合の存在下に製造される請求項1及び6ないし8の方法。

11. 0.01ないし200μmの粒径を有し、微晶質-アモルファスであることがX線回折により証明される請求項1ないし4により得られる金属粉末。

12. 0.01ないし200μmの粒径を有し、微晶質-アモルファスであることがX線回折により

ズ・エンジクル、テクン、キミー、4版、19巻、563頁)における、又は純粹あるいは担体形(ウルマンズ・エンシクル、テクン、キミー、4版、13巻、517頁;さらにカーコースマー、エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー、19G巻28頁、以下参照)での触媒としての、

本発明で製造される粉末の用途である。本発明で製造されるコロイドは、表面への細小クラスター粒子形での金属の適用(ジェイ、エス、プラッドレイ、イー、ヒル、エム、イー、レオノウィツ、エッチ、ジェイ、ウィッケ、ジャーナル・オブ・モレキュラー・キャタリシス、1987年41、59、本明細書中に文献を引用する)又は均一触媒(ジェイ、ビー、ピカード、ジェイ、デュノグエス、エイ、エリクスフィ、シンセティック・コミュニケーションズ、1984.14.95;エフ、フリーマン、ジェイ、シー、カボス、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、1985.107.6628;グブリュ、エフ、マイヤー、エス、ジェイ、シェトル、アール、エス、ライ、ジ

証明される請求項1ないし4により得られる金属合金粉末。

13. 粉末テクノロジーにおける、請求項11及び12の微晶質-アモルファス金属及び/又は金属合金の用途。

14. 請求項1ないし4の2で得られる粒径ないし200μmを有する微晶質-アモルファスPt粉末の、ガラス及びセラミック材料の粉末冶金コーティング用用途。

15. 請求項1ないし4で得られる微晶質-アモルファスFe/Ni/Co合金の、ガラス材料の粉末冶金シーリング用用途。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野及び従来の技術

本発明は、特異的錯体形成剤により有機溶媒中溶液に保持されたアルカリ金属又はアルカリ土類金属による金属塩の還元による微細に粉碎された微晶質-アモルファス金属及び/又は合金粉末あるいは高分散コロイドの製造法に関する。さらに請求されるものは、粉末テクノロジー(ウルマン

ー、トーマス、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、1986.108, 2608; ピー、エル、パーク、アール、エル、ブルエット、ケイ、ケイ、カムボ、ジャーナル・オブ・モレキュラー・キャタリシス 1985.33, 1)として使用しうる。

極上の金属粒子の最近の製造法は、金属蒸留(エス、シー、ディヴィス及びケイ、ジェイ、クラッシュド、ケミカル・レビュー、1982.82-153-208)、電気分解手段(エヌ、イブル、ケミー・インジニアリング・テクニク、1964.36.601-609)及びアルカリ金属(アール、ディー、リーク、オルガノメタリックス、1983.2.377)又はアントラセン活性化マグネシウム(DE3541633)による金属ハロゲン化物の還元からなる。さらに水性相中、アルカリ金属ボロヒドリドにより金属塩を還元して金属ホウ化物とすることが知られている(エヌ、エヌ、グリーンウッド、エイ、アーンショー、ケミストリィ・オブ・ジ・エレメンツ、バーガモン・プレス 1986.

## 特開平3-134106 (3)

190頁)。水中、鉄及びコバルト塩の共還元の結果、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}_{1-y}$ の組成を有する $\text{Fe}/\text{Co}/\text{B}$ 合金が生成する(ジェイ・ヴィー・ウォンターフェム、スト・モラップ、シー・ジェイ・ダブリュー・コッホ、スト・ダブリュー・チャールス、スト・ウェルズ、ネイチャー、1986, 322, 622)。

## 発明の構成及び効果

今や驚くべきことに、周期表の1又は2主族の金属水素化物が有機相中、有機ホウ素及び／又は金属ガリウム錯化剤により金属塩の還元剤として通用でき、これにより粉末又はコロイド形でホウ素化物及び／又はガリウムのない金属又は金属合金がそれぞれ得られることが明らかになった。

本発明の方法は、還元処理を有機溶媒中、非常に緩和な条件(-30°Cないし150°C)で、さらに通常可溶性の副成物から金属又は合金粉末の良好な分離能ならびに粉末の微小結晶度で実施でき、粒度分布が反応温度によってコントロールしうるという利点がある。さらに、金属又は合金のコロ

ルキル； $n=0, 1, 2$ )を有する錯化剤と反応する(アール・ケスター・メトーデン・デア・オルガニッシュン・ケミー(ホウベンーウェイル-ミュラー)4版、XIII/36巻 788頁、以下参照、ティーメ、シュタットガルト1983)。全ての型の有機溶媒は、それ自体が金属ハロゲン化物と反応しない限り本発明方法に適用でき、例えばエーテル類、脂肪族、芳香族及び種々の溶媒の混合物が用いられる。有機溶媒中、溶媒和を目的とする金属ハロゲン化物と錯化剤との反応は、本発明に従って、所望により化学量論的量以下の錯化剤を使用して本来の位置に特異的な利点を伴って実施しうる。

金属塩の反応の間、錯体化水素化物は、型M(アニオン) $x$ (M=アンモニウムのカチオン、アルカリ金属又はアルカリ土類金属； $x=1, 2$ )の塩に変化する。M-水酸化物、-アルコート、-シアード、-シアナート及び-チオシアナートは、有機ホウ素及び有機ガリウム錯化剤と可溶性-アート錯体を形成し、該-アート錯体は、型M[B

イド溶液が、エーテル又は純粋の炭化水素中、さらに保護コロイドを添加することなく一定条件(ドナー金属塩錯体及び／又はアンモニウムトリ有機ヒドロホウ素の使用)下で得られるという利点もある。

金属塩の金属としては、好ましくは周期表のⅣA、ⅤB、ⅥB、ⅦB、ⅧB及びⅨB族の元素が用いられる。周期表のかかる族の金属の例は、Sn, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ta, Cr, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Ptを含む。

金属塩又は化合物としては、無機又は有機アニオンを得るもの、及び好ましくは溶媒として用いられる系中に溶媒和するもの、例えば水酸化物、酸化物、ハロゲン化物、シアニド、シアナート、チオシアナートやアルコート及び有機酸の塩が用いられる。還元剤としては、周期表の第1及び第2族の一般式 $MH_x$ ( $x=1, 2$ )の金属ハロゲン化物が用いられ、これは、一般式 $B_{R_3}BR_n(O R')_{3-n}$ 又は $GaR_3, GaR_n(O R')_{3-n}$ 、それぞれ( $R, R'=C_1-C_6$ アルキル、フェニル、アラ

$R_3$ (アニオン)]、 $M[B R_n(O R')_{3-n}(アニオン)]$ 及び $M[GaR_3(アニオン)]$ 、 $M[GaR_n(O R')_{3-n}(アニオン)]$ のものである。該-アート錯体形成のために、水素化物の反応生成物が溶液中に残り、本発明の反応が完了したとき、金属又は合金粉末は、清浄な有機溶液から簡単な濾過手段による特別の利点を伴って純粋な状態で採取しうる。本発明の反応の進行中、概してM-ハロゲン化物はこのような-アート錯体を形成しないが、多くの場合、反応後、それらは有機溶媒、例えばTHFに溶解したままである。これはより特異的にCsT, LiClO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, LiBr, MgBr<sub>2</sub>, LiI, NaI及びMgI<sub>2</sub>に適用される。即ち、調製を促進するため、対応する金属ハロゲン化合物から本発明に従って金属及び合金粉末を製造する場合、ハロゲン化物中のカチオンの選択が影響する。カチオンは、そのハロゲン化物が有機溶媒に可溶性である各ハロゲンとハロゲン化物を形成するように選択されるべきである。別法として、本発明の反応完了に際し有機溶媒から沈殿するM-ハロゲン化

## 特開平3-134106 (4)

物、例えばNaClを例えれば水で洗浄することにより金属又は合金粉末から除去しうる。有機ホウ素及び有機ガリウム錯化剤が反応後遊離形で又は副生物M(アニオン)<sub>x</sub>の脱錯化(de-complexing)により回収できることは、本発明に従って実施される方法の独特的特徴である。THF中、Ni(OH)<sub>2</sub>とNa(BEt<sub>3</sub>H)との反応の結果、溶液中にNa(BEt<sub>3</sub>,OH)が形成し、それは<sup>11</sup>B-NMRスペクトル(<sup>11</sup>Bシグナル、1ppm)により証明される。溶液中に存在するこの一アート錯体から、錯化剤BEt<sub>3</sub>がHCl/THFを用いる加水分解により97.6%の收率で回収され、これは分析ガスクロマトグラフィーにより証明される(実施例15)。

本発明により、0.01μm(実施例11)から200μm(表2、No.46)の粒径を有する粉末金属が得られる。粒度分布は反応パラメータによりコントロールしうる。出発材料及び溶媒の組合せで、本発明により得られる金属粒子はより純粋のものであり、反応温度によって、より低度のもの

再結晶に基づく鋭い線が、「52.4°」の散乱角2θでD=2.03Åの面の格子間隔で観察され、これはα-イオンの面心格子の特性である(第3b図)。

本発明の方法による緩和な条件下での異なる金属の塩の又は混合酸化物の単純共還元により、細かく粉碎されたバイメタル及びポリメタル合金が形成する。水性溶液中、テトラヒドロホウ酸塩によるFeSO<sub>4</sub>及びCoCl<sub>2</sub>の共還元はジェイ・ヴィー・ウォンターフェム、スト、モラップ等(ネイチャーアイデア、322-622)により記載されている。該操作の結果-成分組成及び89J T<sup>-1</sup>kg<sup>-1</sup>の飽和磁化により証明された-は、Fe<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>B<sub>z</sub>の組成を有するFe/Co/B合金である。

452°Cで該生成物をアニーリング後、飽和磁化は166J T<sup>-1</sup>kg<sup>-1</sup>に増加しているが、それは依然として240J T<sup>-1</sup>kg<sup>-1</sup>のFe<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>合金を予期させる値よりはるかに下を維持し、著者はこれを合金又は分相中、ホウ素の存在と考えている。

になる。即ち、THF、80°CでのPtCl<sub>6</sub>とLi(BEt<sub>3</sub>H)の反応(表2、No.46)では5ないし100μmの比較的広い粒度分布を与える(第1図参照)。同じ反応を0°Cで行うと(表2、No.45)、本質的により狭い粒度分布を有し、15μmに最大を示すプラチナ粉末を与える(第2図参照)。

本発明によって製造される金属粉末は、微晶質アモルファスで、これはX線回折図から明らかである。第3図は、本発明により製造されたFe粉末(表2、No.3)の試料を450°Cでの熱処理の前後でのCoK<sub>α</sub>-放射線により測定した粉末X線回折図である。未処理試料は、正に一つの非常に広い線を示し(第3a図)、それは微晶質ないしアモルファス相(エッチ、ビィ、クラグ、エル、イー、アレキサンダー、X-レイ・ディフラクション・プロシディアース・フォア、ポリクリスタリン・アンド・アモルファス・マテリアルス、第2版、ウィリイ、ニューヨーク1974)が存在する証拠を提供する。試料を450°Cで3時間処理後、

それと対照に、本発明のLiH/BEt<sub>3</sub>を伴うTHF溶液中、CoCl<sub>2</sub>によるFeCl<sub>2</sub>の(1:1のモル比:実施例表5、No.6参照)共還元は、ホウ素のないFe<sub>90</sub>Co<sub>10</sub>の粉末を供給し、これは元素分析により証明される。微晶質アモルファスFe/Co合金の存在に関する証明は、温度処理の前後の、本発明により得られる粉末のX線回折図から導かれる(第4図)。熱処理前で、回折図は非常にブロードな広散線(a)を示し、これは結晶ないしアモルファス相を特徴づける。熱処理(3時間450°C)後、鋭い線が回折図(b)に52.7°の散乱角2θでD=2.02Åの面の格子間隔で観察され、これは結晶化Fe/Co合金を特徴づける。

合金形成が、既に本発明の還元工程の過程で起きており、決して熱処理の経由後に生ずるものでないことの証拠を提供するため、1:1のアモルファスFe及びCo粉末混合物を450°Cでなされた熱処理の前後で測定した(第5図)。未処理混合物は再び広散線(a)を示す。450°Cで3時間後、

## 特開平3-134106(5)

図形は体心立方 Fe(x)及び六方又は面心立方 Co(o)に関する線(b)の2セットの重層に発達する。第4図と第5図を比較すると、微晶質アモルファス合金が本発明の共還元で形成され、合金は熱処理によって再結晶しているだけであることの証拠を提供する。

本発明によって、微晶質ないしアモルファス形成における一相、二及び多成分系が、主族の塩及び部分族成分、非鉄金属及び／又は貴金属を自由に組合せることにより生成しうる、又、特異的な利点を有する本発明に従って[水素化エチルホウ酸塩(例えば $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 又は有機ポリマー)と反応しなくなるまで担体材料上で被覆された]金属塩及び／又は金属化合物又は塩混合物を還元又は共還元することにより、支持体上に殻-形状(shell-shaped)のアモルファス金属及び／又は合金を生成することも可能である(実施例14)。純粹又は被支持状態のアモルファス合金は触媒として非常に技術的に興味がある。

本発明によって特定条件下で有利に、保護コロ

イドを添加することなく有機溶媒中、コロイド溶液の形で金属及び／又は合金を得られうる。非鉄金属又は貴金属の塩(単独又は混合物として)とテトラアルキルアンモニウムトリ有機水素化ホウ酸塩との反応は、ドイツ特許出願P 3901027-9に従ってTHF中、室温で実施でき、それにより金属の安定なコロイド溶液が形成し、それは点検すると赤色である。金属塩がドナー錯体の形成に用いられたときは、次いで本発明によってコロイド金属がTHF中又は炭化水素中、アルカリ金属又はアルカリ土類金属トリ有機水素化ホウ酸塩によっても生成可能である(表6、No.15、16、17参照)。

本発明はさらに以下の実施例により示される。

## 実施例1

THF中、 $\text{NaBET}_3\text{H}$ により $\text{Ni(OH)}_2$ からニッケル粉末の製造

THF(1モル)中に溶解した5g(41mモル)の $\text{NaBET}_3\text{H}$ を、23°Cで搅拌しながら保護ガス下、500mlのフラスコ内の200mlのTHF中1.85g(20mモル)の $\text{Ni(OH)}_2$ の溶液に滴加する。2時間後、澄明な反応溶液をニッケル粉末から分離し、後者を200mlのTHF、エタノール、THF及びペンタンの各々で洗浄する。高真空中( $10^{-3}\text{mbar}$ )で乾燥後、1.15gの金属粉末を得る(表1、No.6参照)。

試料の金属含量: 94.7%のNi

BET表面積:  $29.7\text{m}^2/\text{g}$

## 実施例2

ジグライム(Diglyme)中 $\text{AgCN}$ ,  $\text{Ca(BET}_3\text{H})_2$ から銀粉末の製造

ジグライム(1モル)中に溶かした2.38g(10mモル)の $\text{Ca(BET}_3\text{H})_2$ を500mlフラスコ内の1.34g(10mモル)の $\text{AgCN}$ に保護ガス下に

加え、ジグライムを加えて250mlの作業容積とする。混合物を23°Cで2時間搅拌し、黒色金属粉末を反応溶液から分離する。銀粉末を200mlのTHF、エタノール、THF及びペンタンの各々で洗浄し、高真空中( $10^{-3}\text{mbar}$ )で乾燥する。1.10gの金属粉末を得る(表1、No.17参照)。

試料の金属含量: 89.6%のAg

BET表面積:  $2.3\text{m}^2/\text{g}$

特開平3-134106(6)

表1：金属塩又は金属化合物の還元

No.	出発材料 金属塩	還元剤 (モル)	反応条件 t (h)	T (°C)	回収量 (g)	生成物 金属含量 (%)	ホウ素 含量(%)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)		
1	Fe(OEt) <sub>2</sub>	12.0	NaBET <sub>3</sub> H	30	16	67	0.6	96.8	0.16	62.2
2	CoO <sup>+</sup>	40.0	NaBET <sub>3</sub> H <sup>++</sup>	120	16	130	2.40	98.1	-	79.2
3	Co(OH) <sub>2</sub>	20.0	NaBET <sub>3</sub> H	41	2	23	1.20	94.5	0.40	46.8
4	Co(OH) <sub>2</sub>	20.0	NaBET <sub>3</sub> H	50	16	67	1.09	93.5	1.09	49.8
5	Co(OEt) <sub>2</sub>	18.6	NaBET <sub>3</sub> H	47	16	67	1.16	93.5	0.82	33.2
6	Co(CN) <sub>2</sub>	20.0	NaBET <sub>3</sub> H	100	16	67	1.22	96.5	0.20	52.1
7	NiO <sup>+</sup>	40.0	NaBET <sub>3</sub> H <sup>++</sup>	120	16	130	2.46	94.1	0.0	6.5
8	Ni(OH) <sub>2</sub>	20.0	NaBET <sub>3</sub> H	41	2	23	1.15	94.7	0.13	29.7
9	Ni(OH) <sub>2</sub>	20.0	NaBET <sub>3</sub> H	50	16	67	1.13	93.3	0.89	35.7
10	Ni(OEt) <sub>2</sub>	16.1	NaBET <sub>3</sub> H	40	16	67	0.96	91.4	0.58	12.5
11	Ni(CN) <sub>2</sub>	18.0	NaBET <sub>3</sub> H	50	16	67	1.17	89.2	0.63	53.6
12	CuO <sup>+</sup>	40.0	NaBET <sub>3</sub> H <sup>++</sup>	120	16	130	2.37	93.8	0.18	8.6
13	CuCN	21.3	NaBET <sub>3</sub> H	26	2	23	1.28	98.7	0.09	18.6
14	CuCN	20.0	NaBET <sub>3</sub> H	30	16	67	1.30	94.7	0.0	8.9
15	CuCN	47.5	LiBET <sub>3</sub> H	48	2	23	2.83	97.3	0.0	5.1
16	CuSCN	3.5	NaBET <sub>3</sub> H	4	2	23	0.23	96.1	0.0	-
17	CuSCN	20.0	NaBET <sub>3</sub> H	30	16	67	1.24	95.0	0.23	2.6
18	PdO <sup>+</sup>	12.6	NaBET <sub>3</sub> H <sup>++</sup>	120	16	130	2.03	95.4	0.24	14.0
19	Pd(CN) <sub>2</sub>	10.0	NaBET <sub>3</sub> H	22	2	23	1.06	86.6	1.57	27.6
20	Pd(CN) <sub>2</sub>	10.2	NaBET <sub>3</sub> H	31	16	67	1.06	95.5	1.38	12.1

表1：－続き

No.	出発材料 金属塩	還元剤 (モル)	反応条件 t (h)	T (°C)	回収量 (g)	生成物 金属含量 (%)	ホウ素 含量(%)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)		
21	Ag <sub>2</sub> O	20	NaBET <sub>3</sub> H <sup>++</sup>	60	16	20	4.19	97.7	0.10	1.8
22	AgCN	10	Ca(BET <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> *	10	2	23	1.10	89.6	0.20	2.3
23	AgCN	10	NaBET <sub>3</sub> H	12	2	23	1.08	90.5	0.20	2.4
24	AgCN	10	NaBET <sub>3</sub> H	12	16	67	1.06	86.2	0.19	2.6
25	Cd(OH) <sub>2</sub>	20	NaBET <sub>3</sub> H	50	2	23	2.25	97.9	0.22	-
26	PtO <sub>2</sub>	11	NaBET <sub>3</sub> H	54.9	4	20	2.09	97.5	0.55	-
27	Pt(CN) <sub>2</sub>	5.3	NaBET <sub>3</sub> H	14	16	67	1.00	87.5	0.93	5.7
28	AuCN	4.5	NaBET <sub>3</sub> H	7	2	23	0.87	97.5	0.0	3.0
29	Hg(CN) <sub>2</sub>	11.0	NaBET <sub>3</sub> H	54	2	23	2.18	96.1	1.29	-

溶媒: THF

\* H<sub>2</sub> - 雾囲気下、オートクレーブ実験

\*\* 溶媒: トルエン

\* 溶媒: ジグライム

## 特開平3-134106(7)

## 実施例3

T H F 中 R e C l<sub>3</sub>, L i B E t<sub>3</sub>, H から レニウム粉末の製造

T H F (1モル)に溶解した 3.8g(3.6モル)の L i B E t<sub>3</sub>, H を 23℃で搅拌しながら保護ガス下、500ml フラスコ内の 200ml T H F 中 2.43g(8.3モル)の溶液に加える。2時間後、澄明な反応溶液を レニウム粉末から分離し、レニウム粉末を 200ml の T H F 、エタノール、T H F 及びベンタンの各々で洗浄する。高真空下( $10^{-3}$  mバーム)で乾燥後、1.50gの金属粉末が得られる(表2、No.16参照)。

試料の金属含量: 95.4%

B E T 表面積

## 実施例4

C o C l<sub>2</sub> 中、L i H, B E t<sub>3</sub> から コバルト粉末の製造

0.5g(6.3モル)の L i H, 0.62g(6.3モル)のトリエチルボラン及び 250ml の T H F を 3.32g(25.6モル)の C o C l<sub>2</sub> に保護ガス下、

試料の金属含量: 46.5% の Ta

## 実施例5

N a [E t<sub>2</sub> G a O E t] H ] の 製 造

3.45g(200モル)のジエチルエトキシガリウム(Et<sub>2</sub>GaOEt)を、30.5g(1270モル)のNaHを含む 400ml の T H F 中、還流下に4時間加熱した。澄明溶液を得、それからD-4ガラスフリットを用いる滤過により過剰のNaOHを除去する。

0.45M 溶液をエタノールを用いるプロトリシスによって得た。

P d C l<sub>2</sub> 及び N a [(E t<sub>2</sub> G a O E t) H ] から パラジウム粉末の製造

こうして得た 4.5ml(20.25モル)の Na[(Et<sub>2</sub>GaOEt)H] 溶液を 40℃で搅拌しながら保護ガス下に 500ml フラスコ内の 200ml の T H F 中 1.91g(10.76モル)の P d C l<sub>2</sub> の溶液に滴加する。2時間後、澄明反応液をパラジウム粉末から分離し 200ml の H<sub>2</sub>O で 2 回、200ml の T H F 及び 200ml のベンタンで洗浄する。高

加えて搅拌下 16 時間還流する。室温に冷却後、コバルト粉末を反応溶液から分離し、200ml の T H F 、エタノール、T H F 及びベンタンの各々で洗浄する。高真空下( $10^{-3}$  mバーム)乾燥後、1.30gの金属粉末が得られる(表2、No.16参照)。

試料の金属含量: 95.8% の Co

B E T 表面積 : 17.2m<sup>2</sup>/g

## 実施例5

トルエン中 L i H, B E t<sub>3</sub> による T a C l<sub>3</sub> から タンタル粉末の製造

0.48g(6.0モル)の L i H, 0.6g(6モル)のトリエチルボラン及び 250ml のトルエンを 3.57g(10モル)の T a C l<sub>3</sub> に保護ガス下、加えて搅拌しながら 10 時間 80℃に加熱する。室温に冷却後、タンタル粉末を反応液から分離し、200ml のトルエンで 3 回と 200ml のベンタンで 1 回洗浄する。高真空下( $10^{-3}$  mバーム)乾燥後、3.87gの金属粉末が得られる(表2、No.34参照)。

真空下( $10^{-3}$  mバーム)で乾燥後、1.2gの金属粉末が得られる(表2、No.29参照)。

粉末の金属含量: 92.7% の P d

特開平3-134106(8)

表2: 一級式									
No.	出発材料 金属性 (モル)	還元剤 (モル)	反応条件 (b) (h)	T (℃)	回収量 (g)	生成物 (%)	金属性 含混(%)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	
30	MgF	NaR(OEt) <sub>2</sub> , H	6	23	1.05	94.1	0.05	-	
31	MgF	NaBEt <sub>3</sub> , H	12	2	23	1.07	96.6	0.2	-
32	MgI	NaBEt <sub>3</sub> , U	5	2	23	0.45	95.3	0.02	-
33	GaCl <sub>3</sub>	LiBEt <sub>3</sub> , H	11.3	2	23	1.16	99.46	0.0	-
34	TaCl <sub>5</sub> , *	LiI+	10.0	60	16	80	3.87	46.5	0.0
35	ReCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> , H	3.0	10BEt <sub>3</sub>	15	2	23	0.51	91.69
36	ReCl <sub>3</sub>	LiBEt <sub>3</sub> , H	8.3	36	2	23	1.50	95.4	0.0
37	OsCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> , H	5.0	20	2	23	0.86	95.8	0.0
38	IrCl <sub>3</sub> , *MnO	NaBEt <sub>3</sub> , H	10.0	70	2	23	2.44	77.1	0.16
39	IrCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> , H	10.0	33	2	23	1.94	95.7	0.24
40	IrCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> , H	10.0	35	16	67	2.00	94.9	0.02
41	IrCl <sub>3</sub>	KBr <sub>3</sub> , H	10.0	35	16	67	1.95	94.7	0.08
							33.6		

表2: 金属ハロゲン化物の還元										
No.	出発材料 金属性 (モル)	還元剤 (モル)	反応条件 (b) (h)	T (℃)	回収量 (g)	生成物 (%)	金属性 含混(%)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)		
1	CrCl <sub>3</sub>	LiBEt <sub>3</sub> , H	7.4	30	2	23	0.38	93.3	0.3	
2	MnCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> , H	25.4	10BEt <sub>3</sub> , H	75	1	23	0.8	94.07	
3	FeCl <sub>3</sub>	LiBEt <sub>3</sub> , H	71.4	LiBEt <sub>3</sub> , H	375	2	23	3.10	97.1	
4	FeCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> , H	10.0	NaBEt <sub>3</sub> , H	35	2	23	0.61	90.1	
5	FeCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> , H	10.0	NaBEt <sub>3</sub> , H	35	16	67	0.51	81.2	
6	CoF <sub>2</sub>	NaBEt <sub>3</sub> , H	21	NaBEt <sub>3</sub> , H	46	2	23	1.30	94.6	
7	CoF <sub>2</sub>	19.8	NaBEt <sub>3</sub> , H	61	16	67	1.10	96.9	0.0	
8	CoCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> , H	10.0	NaBEt <sub>3</sub> , H	25	2	23	0.55	96.7	
9	CoCl <sub>3</sub>	14.0	NaBEt <sub>3</sub> , H	35	16	67	0.83	95.1	0.0	
10	CoCl <sub>3</sub>	LiI+	25.6	LiI+	63	16	67	1.30	95.8	
11	CoBr <sub>3</sub>	LiBEt <sub>3</sub> , H	23	LiBEt <sub>3</sub> , H	60	2	23	0.80	86.68	
12	NiF <sub>3</sub>	LiBEt <sub>3</sub> , H	46	2	23	1.56	71.3	0.0	16.0	
13	NiF <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> , H	28	NaBEt <sub>3</sub> , H	85	16	67	1.64	93.9	0.0
14	NiCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> , H	11	NaBEt <sub>3</sub> , H	35	2	23	0.68	92.9	0.17
15	NiCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> , H	42	16	67	0.79	96.9	0.0	28.1	
									53.1	
									17.2	

表2: 一級式									
No.	出発材料 金属性 (モル)	還元剤 (モル)	反応条件 (b) (h)	T (℃)	回収量 (g)	生成物 (%)	金属性 含混(%)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	
16	CuF <sub>2</sub>	NaBEt <sub>3</sub> , H	40	2	23	1.01	97.6	0.3	
17	CuCl <sub>2</sub>	20.7	LiBEt <sub>3</sub> , H	50	2	23	1.24	97.3	0.0
18	CuBr <sub>2</sub>	18.5	LiBEt <sub>3</sub> , H	56	2	23	1.18	94.9	0.0
19	CuCl <sub>2</sub>	17.5	NaCl, BOMe <sub>2</sub>	40	2	23	1.13	94.7	0.1
20	ZnCl <sub>2</sub>	20	LiBEt <sub>3</sub> , H	50	12	67	1.30	97.8	0.0
21	RuCl <sub>3</sub>	11	NaBEt <sub>3</sub> , H	37	16	67	1.15	95.2	0.52
22	RuCl <sub>3</sub>	10	LiBEt <sub>3</sub> , H	35	2	23	0.75	90.7	0.0
23	RuCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	10	NaBEt <sub>3</sub> , H	65	2	23	1.03	98.1	0.10
24	RuCl <sub>3</sub>	10	NaBEt <sub>3</sub> , H	33	2	23	1.04	75.9	0.14
25	RuCl <sub>3</sub>	10	NaBEt <sub>3</sub> , H	36	16	67	1.05	94.7	0.37
26	RuCl <sub>3</sub>	14.2	LiBEt <sub>3</sub> , H	50	2	23	1.46	96.1	0.66
27	PtCl <sub>4</sub>	10	NaBEt <sub>3</sub> , H	22	2	23	1.00	96.2	0.18
28	PtCl <sub>4</sub>	10	NaBEt <sub>3</sub> , H	22	16	67	0.91	98.0	0.29
29	PtCl <sub>4</sub>	10.8	Na(GaEt <sub>3</sub> OEt) <sub>2</sub>	20	40	1.20	92.7	9.6	

\*溶媒: THF

## 特開平3-134106(9)

## 実施例 7

T H F 中、R h C l<sub>3</sub>、N Bu<sub>3</sub>(B E t<sub>2</sub>H)からロジウム粉末の製造

T H F (0.5 モル)に溶解した 11.6 g (3.4 モル)の N Bu<sub>3</sub>(B E t<sub>2</sub>H)を、23 °Cで搅拌しながら保護ガス下、500 mLのフラスコ内の 200 mLの T H F 中 2.15 g (1.03 モル)の R h C l<sub>3</sub>の溶液に滴加する。8時間後、100 mLの水を黒色反応液に滴加し、次いでロジウム粉末を反応液から分離する。ロジウム粉末を 200 mLの T H F 、H<sub>2</sub>O、T H F 及びベンタンの各々で洗浄し、高真空下 (10<sup>-3</sup> mバール)乾燥する。1.1 g の金属粉末が得られる(表3、No. 4 参照)。

試料の金属含量: 90.6 %

B E T 表面積 : 58.8 m<sup>2</sup>/g

表3: N Bu<sub>3</sub>(B E t<sub>2</sub>H)による還元

No.	出発材料量	N Bu <sub>3</sub> (B E t <sub>2</sub> H)	反応条件			回収量	金属含有量	BET比表面積
			t (h)	T (°C)	I (h)			
1	F e C l <sub>3</sub>	6.3	22	1	40	0.1	95.3	0.2
2	C o C l <sub>3</sub>	11.9	29	1	23	0.39	93.6	0.0
3	R u C l <sub>3</sub>	8.6	30	8	23	0.9	87.9	1.2
4	R h C l <sub>3</sub>	10.3	34	8	23	1.1	90.6	0.5
5	P d C l <sub>4</sub>	10.0	25	8	40	1.0	96.9	1.0
6	I r C l <sub>3</sub>	6.7	23	8	40	0.96	96.6	0.0
7	P t C l <sub>4</sub>	10.0	25	8	40	1.37	97.9	0.0

溶媒: T H F

P t = ピリジン

C O D = シクロオクタジエン-1,5

## 実施例 8

T H F 中 (N H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P t C l<sub>6</sub>、NaB E t<sub>2</sub>H からプラチナ粉末の製造

T H F (1 モル)に溶解した 3.05 g (2.5 モル)の NaB E t<sub>2</sub>H を、23 °Cで搅拌しながら保護ガス下 500 mL フラスコ内の 200 mL の T H F 中 3.0 g (1.0 モル)の (N H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P t C l<sub>6</sub> の溶液に滴加する。2時間後、透明反応液をプラチナ粉末から分離し、プラチナ粉末を 200 mL の T H F 、H<sub>2</sub>O、T H F 及びベンタンの各々で洗浄する。高真空下 (10<sup>-3</sup> mバール)乾燥後、1.95 g の金属粉末が得られる(表4、No. 1 参照)。

試料の金属含量: 97.1 % の P t

表4: 有機金属化合物の還元

No.	出発材料量	還元剤	反応条件			回収量	金属含有量	BET比表面積
			t (h)	T (°C)	I (h)			
1	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C l <sub>6</sub> , 10	N aB E t <sub>2</sub> H	25	2	23	1.95	97.1	0.32
2	Pt(Py) <sub>2</sub> C l <sub>6</sub> , 2	L i B E t <sub>2</sub> H, 5	5	2	23	0.38	97.1	0.02
3	Pt(Py) <sub>2</sub> C l <sub>6</sub> , 2	L i B E t <sub>2</sub> H, 5	5	2	23	0.38	97.5	0.01
4	C O D P t C l <sub>6</sub> , 10	N aB E t <sub>2</sub> H, 25	2	60	1.96	97.6	0.58	-
5	C O D P t C l <sub>6</sub> , 10	N aB E t <sub>2</sub> H, 25	2	23	1.06	96.9	0.16	-

溶媒: T H F

P t = ピリジン

## 特開平3-134106 (10)

## 実施例 9

THF 中  $\text{PtCl}_4$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{LiBEt}_3\text{H}$  から  
コバルト-パラジウム合金の製造  
9.0 mL の THF に溶解した 9.54 g (9.0 mmol)  
の  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  を、搅拌しながら保護ガス下、5  
0.0 mL フラスコ内の 26.0 mL の THF 中 2.04 g  
(15.7 mmol) の  $\text{CoCl}_2$  及び 4.18 g (15.9 mmol)  
の  $\text{PtCl}_4$  の還流液に滴加する。7 時間の反  
応時間後、混合物を 23 °C に冷却し、澄明反応液  
を合金粉末から分離し、粉末を 25.0 mL の THF、  
エタノール、THF 及びベンタンの各々で洗浄す  
る。高真空下 ( $10^{-3}$  mbar) 乾燥後、3.96 g  
の金属合金粉末が得られる (表 5、No. 1 参照)。

試料の金属含量: 76.3% の Pt  
21.6% の Co

試料のホウ素含量: 0.0%

BET 表面積: 18.3  $\text{m}^2/\text{g}$

## X 線回折図

$\text{CoK}\alpha$ -放射線及び Fe-フィルターにより

4.1% の Co

試料のホウ素含量: 0.0%

BET 表面積: 42.0  $\text{m}^2/\text{g}$

## X 線回折図

$\text{CoK}\alpha$ -放射線及び Fe-フィルターにより

## 測定

反射  $2\theta$  のピーク 52.7°

面の格子間隙 2.02 Å

## 実施例 10

THF 中  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{LiBEt}_3\text{H}$  から  
鉄-コバルト合金の製造  
1.2 L の THF 中 9.1 g (15.7 mmol) の Fe  
 $\text{Cl}_3$  及び 3.1 g (24.0 mmol) の  $\text{CoCl}_2$  の溶液を、  
23 °C で搅拌しながら保護ガス下、THF 中  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  の 15.0 mL の 1.7 M (25.5 mmol) 溶液  
に滴加する。一夜搅拌後、鉄-コバルト合金を澄  
明反応液から分取し、25.0 mL の THF で各 2 回  
洗浄する。次いで、合金粉末を 30.0 mL のエタノ  
ールと搅拌し、次いで、200 mL のエタノール及  
び 200 mL の THF の混合物とガス発生が止まる

## 測定

反射  $2\theta$  のピーク 55.4° (47.4°)

面の格子間隙 1.93 Å (2.23 Å)

## 実施例 10

THF 中  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{BEt}_3$ 、 $\text{LiH}$  か  
ら鉄-コバルト合金の製造  
1.01 g (12.7 mmol) の  $\text{LiH}$ 、1.25 g (1  
2.9 mmol) のトリエチルボラン及び 35.0 mL の  
THF を保護ガス下 50.0 mL フラスコ内の 2.9  
7 g (22.9 mmol) の  $\text{CoCl}_2$  及び 3.79 g (23.  
4 mmol) の  $\text{FeCl}_3$  に添加する。混合物を 67 °C  
で 6 時間加熱する。室温に冷却後、鉄-コバルト  
合金粉末を反応液から分取し、200 mL の THF  
で合金を各 2 回洗浄する。次いで合金粉末を 15  
0 mL の THF 及び 100 mL のエタノールとガス発  
生が止まるまで搅拌する。合金粉末を 200 mL の  
THF 及びベンタンの各々で再び洗浄する。高真  
空下 ( $10^{-3}$  mbar) 乾燥後、2.45 g の金属含  
量粉末が得られる (表 5、No. 6 参照)。

試料の金属含量: 47.0% の Fe

まで搅拌する。合金粉末を 200 mL の THF で各  
2 回洗浄する。高真空下 ( $10^{-3}$  mbar) 乾燥後、  
5.0 g の金属合金粉末が得られる (表 5、No. 7  
参照)。

試料の金属含量: 54.79% の Fe

24.45% の Co

試料のホウ素含量: 0.0%

## X 線回折図

$\text{CoK}\alpha$ -放射線及び Fe-フィルターにより

## 測定

反射  $2\theta$  のピーク 52.5° (99.9°)

面の格子間隙 2.02 Å (1.17 Å)

ラスター電子顕微鏡検査及び X 線回折測定により  
測定した粒径: 0.01 ないし 0.1  $\mu\text{m}$

特開平3-134106 (11)

表5：(焼き) 合成したための先駆元

No.	出発材料金属性 (aモル)	還元剤 (aモル)	反応条件 (b)(℃)	生 成 物			反応条件 (b)(℃)	回収量 (g)	金属性合量 (%)	ホウ素 含有量 (%)	BET比 表面積 (m <sup>2</sup> /g)	DIF a) DIF b) (A)	注
				T	回収量 (g)	BET比 表面積 (m <sup>2</sup> /g)							
13	FeCo <sub>x</sub>	10	NiBEt <sub>3</sub> H	75	12	67	3.80	Pt: 50.2 Ir: 48.7	0.15	33.3	40.0' (46.5') 1.95	2.25	単相 微晶質
14	CoCo <sub>x</sub>	21.4	LiBEt <sub>3</sub> H	100	4	67	2.56	Cu: 49.6 Sn: 47.6	0.0	2.9	Cu <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> Cu <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	—	—
15	CoCo <sub>x</sub>	20	LiBEt <sub>3</sub> H	245.5	23	3.65	Pt: 30.18 Co: 31.45	0.0	—	—	Co <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	—	—
16	AlCo <sub>x</sub>	20	NiBEt <sub>3</sub> H	21.6	21.6	—	—	—	—	—	Al <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	—	—
17	FeCo <sub>x</sub>	10	NiBEt <sub>3</sub> H	110	7	67	3.80	Pt: 50.2 Ir: 48.7	0.15	33.3	40.0' (46.5') 1.95	2.25	単相 微晶質
18	FeCo <sub>x</sub>	21.4	LiBEt <sub>3</sub> H	100	4	67	2.56	Cu: 49.6 Sn: 47.6	0.0	2.9	Cu <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> Cu <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	—	—
19	FeCo <sub>x</sub>	20	LiBEt <sub>3</sub> H	245.5	23	3.65	Pt: 30.18 Co: 31.45	0.0	—	—	Co <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	—	—
20	AlCo <sub>x</sub>	20	NiBEt <sub>3</sub> H	21.6	21.6	—	—	—	—	—	Al <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	—	—

溶媒: THF 3.50ml

a) X線回折図、Pechlターを用いるCoK $\alpha$ -放射線で測定

b) 反応の最大

c) 表の括弧内

† 11,35回以下オートクレーブ実験

表5：(焼き)

No.	出発材料金属性 (aモル)	還元剤 (aモル)	反応条件 (b)(℃)	生 成 物			反応条件 (b)(℃)	回収量 (g)	金属性合量 (%)	ホウ素 含有量 (%)	BET比 表面積 (m <sup>2</sup> /g)	DIF a) DIF b) (A)	注
				T	回収量 (g)	BET比 表面積 (m <sup>2</sup> /g)							
1	Co(CN) <sub>2</sub>	22.1	NiBEt <sub>3</sub> H	110	7	67	3.0	Pt: 42.5 Ir: 40.3	0.08	—	—	—	—
2	CoF <sub>x</sub>	21.1	NiBEt <sub>3</sub> H	110	7	67	2.61	Pt: 46.6 Ir: 18.9	0.11	—	51.9' 55.4'	2.05 1.91	単相 微晶質
3	NiF <sub>x</sub>	22.9	NiBEt <sub>3</sub> H	110	7	67	2.61	Pt: 46.6 Ir: 18.9	0.11	—	51.9' 55.4'	2.05 1.91	単相 微晶質
4	CoCo <sub>x</sub>	15.7	LiBEt <sub>3</sub> H	90	7	67	3.98	Pt: 21.6 Ir: 18.3	0.0	—	47.4' 48.3	2.23 2.23	単相
5	PtCo <sub>x</sub>	15.7	LiBEt <sub>3</sub> H	60	5	67	2.49	Pt: 26.5 Ir: 65.5	0.04	—	40.2' 46.3'	2.24 1.96	単相
6	RuCo <sub>x</sub>	10	LiBEt <sub>3</sub> H	70	5	67	3.00	Pt: 33.5 Ir: 62.5	0.15	—	42.3' 46.3'	2.14 2.05	単相 微晶質 I-Co <sub>3</sub>
7	IrCo <sub>x</sub>	10	LiBEt <sub>3</sub> H	50	5	67	3.02	Pt: 33.6 Ir: 63.4	0.04	—	40.1' 46.3'	2.25 2.05	単相
8	PtCo <sub>x</sub>	10	LiBEt <sub>3</sub> H	10	5	67	3.02	Pt: 33.4 Ir: 63.4	0.04	—	46.3'	1.96	単相

## 実施例1-2

THF中NBu<sub>4</sub>(BEt<sub>3</sub>H)を用いるコロイドクロム溶液の製造

THFに溶解した1.58g(1.0モル)のC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>及び11.25g(3.3モル)のNBu<sub>4</sub>(BEt<sub>3</sub>H)を、23℃で搅拌しながら保護ガス下、別の300mlのTHFに溶解する。コロイドクロム溶液が得られる(表6、No.2参照)。

## 実施例1-3

トルエン中Pt(Py)、Cl<sub>2</sub>及びKB<sub>Et</sub>Hからコロイドプラチナ溶液の製造(Py=ビリジン)

0.583g(1モル)のPt(Py)、Cl<sub>2</sub>と0.28g(2モル)のKB<sub>Et</sub>Hを300mlのトルエンに、20℃で搅拌しながら保護ガス下に溶解する。透明色中暗赤色に見えるコロイドプラチナ溶液が得られる(表6、No.17参照)。

## 特開平3-134106 (12)

## 実施例 1-4

 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体上 Fe/Cu 合金の製造

11.5 g(70.89 mmol)の  $\text{FeCl}_3$  と 2.3 g(17.7 mmol)の  $\text{CoCl}_2$  を 1 l の THF に溶解する。

円錐肩の広口試薬瓶に 50 g の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (SA S 350 ベレット、ローン・ブラン) を THF 中 335 mL の上記で作った  $\text{FeCl}_3/\text{CoCl}_2$  溶液を一晩含浸させ、これにより緑色溶液がほぼ完全に脱色する。溶媒を除去し、支持体を高真空下( $10^{-3}$  mバール) 3 時間乾燥する。含浸を別の 335 mL の  $\text{FeCl}_3/\text{CoCl}_2$  溶液で繰り返し、これにより、鮮黄色溶液が得られる。溶液を除去し、担体を再び高真空下( $10^{-3}$  mバール) 3 時間乾燥する。含浸をもう一度 330 mL ( $\text{FeCl}_3/\text{CoCl}_2$  溶液) で実施し、もはや色の変化は起こらない。溶液を除去して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ベレットを、400 mL の THF 中 63.6 g(600 mmol) の LiBEt<sub>4</sub>H と 2.3 °C で 16 時間処理し、これによりベレットの色は黒色となる。反応溶液を除去し、ベレットを 300

する。

## 実施例 1-6

キャリヤー BEt<sub>4</sub> の再生

実施例 3 で分離した溶液に、1.62 g(10 mmol) の  $\text{FeCl}_3$  を加える。反応完了により溶液を蒸留する。206 g の澄明な留出物が得られ、ガスクロマトグラフィーによる分析によれば 1.63 % ( $3.36 g = 34.3$  mmol) の BEt<sub>4</sub> を含む。即ち、95.2 % のキャリヤー BEt<sub>4</sub> が回収され、最初に適用されたキャリヤー錯体に相当する。

## 実施例 1-7

トルエン中、NaBEt<sub>4</sub>H による CoO からコバルト粉末の製造

スターーラーを設置した 250 mL オートクレーブ内で、3.0 g(40 mmol) の CoO と 70 mL のトルエンを保護ガス下、75 mL の 1.61 M NaBEt<sub>4</sub>H 溶液(トルエン中 120 mmol) と混合し、H<sub>2</sub> 芽胞気(3 バール) 中 130 °C で 16 時間加熱する。室温に冷却後、保護ガス(H<sub>2</sub>)を排出し、黒色反応混合物を放出する。コバルト粉末を上清澄明溶

表 6: コロイド金属溶液の製造

No.	出発材料金属塩 (mmol)	NBu <sub>4</sub> (BEt <sub>4</sub> H) (mmol)	反応条件		
			t (min)	T (°C)	溶媒 (mL)
1	MnCl <sub>2</sub>	10	25	20	THF 300
2	CrCl <sub>3</sub>	10	33	20	THF 300
3	FeCl <sub>3</sub>	10	35	20	THF 300
4	CoCl <sub>2</sub>	10	25	20	THF 300
5	CoCl <sub>2</sub>	10	25	20	THF 300
6	NiCl <sub>2</sub>	10	25	20	THF 300
7	NiCl <sub>2</sub>	10	25	20	THF 300
8	RuCl <sub>3</sub>	1	4	20	THF 300
9	RuCl <sub>3</sub>	1	4	20	THF 300
10	PdCl <sub>2</sub>	1	3	20	THF 300
11	IrCl <sub>3</sub>	1	4	20	THF 300
12	ReCl <sub>3</sub>	1	4	20	THF 300
13	OsCl <sub>3</sub>	1	4	20	THF 300
14	PtCl <sub>2</sub>	1	3	20	THF 300
15	(COD)PtCl <sub>2</sub>	1	3	20	THF 150
16	PL(Py).Cl <sub>2</sub>	1	2.0 *	300	-20 THF 150
17	PL(Py).Cl <sub>2</sub>	1	2.0 *	300	-20 THF 300
18	CoCl <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub>	1/1	6	20	23 THF 300

\* KB-Et<sub>4</sub>H

Py = ピリジン

COD = シクロオクタジエン-1,5

mL の THF、THF/エタノール(2:1)、THF の各々で洗浄し、高真空下( $10^{-3}$  mバール) 4 時間乾燥する。その表面だけが Fe/Cu 合金で殻様にコーティングされた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ベレットが得られる。

元素分析、1.13 % の Fe; 0.50 % の Co,

## 実施例 1-5

キャリヤー BEt<sub>4</sub> の再生

実施例 1 のニッケル粉末から分離された澄明溶液に、THF 中 11.7 mL の HCl の 3.5 M (41 mmol) 溶液を攪拌しながら保護ガス下 20 分間で滴下し、これにより粗い泡発生とわずかな熱の再生後、白色沈殿(NaCl)が形成する。反応混合物を  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  で中和し、D-3 ガラスフリットで滤過する。222.5 g の澄明な滤液が得られ、これはガスクロマトグラフィーによる分析によれば、1.76 % ( $3.92 g = 40$  mmol) の BEt<sub>4</sub> を含有する。即ち、97.5 % のキャリヤー BEt<sub>4</sub> が回収され、始めに適用されたキャリヤー錯体に相当

## 特開平3-134106 (13)

液から分離し、200mLのTHFで洗浄する。次いで混合物を100mLのTHF及び100mLのエタノールとガス発生が止まるまで搅拌し、200mLのTHFで2回洗浄し、高真空中(10<sup>-3</sup>mバール)2時間乾燥して2.4gの金属粉末を得る(表1、No.2参照)。

試料の金属含量: 98.1%のCo

BET表面積: 79.2m<sup>2</sup>/g

## 実施例18

トルエン中、NaBET<sub>3</sub>HによるAg<sub>2</sub>Oから銀粉末の製造

トルエン中39mLの1.55M NaBET<sub>3</sub>H溶液(6.0mモル)を室温で搅拌しながら保護ガス下、500mLフラスコ内の4.64g(2.0mモル)のAg<sub>2</sub>Oと31mLのトルエンに滴加する。16時間後、反応溶液を銀粉末から分離し、後者を200mLのTHFで洗浄する。次いで混合物を100mLのTHF及び100mLのエタノールとガス発生が止まるまで搅拌し、200mLのTHFで2回洗浄し、高真空中(10<sup>-3</sup>mバール)乾燥後、4.19gの金

属粉末が得られる(表1、No.2参照)。

試料の金属含量: 97.7%のAg

BET表面積: 71.8m<sup>2</sup>/g

## 実施例19

THF中、LiBET<sub>3</sub>HによるNiCl<sub>2</sub>からアルミニウム担体上殻形状コーティングとしてのニッケルの製造

270gの球状中性酸化アルミニウムを500mLのエタノール中150g(631.3mモル)のNiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの溶液中で45分間振り混ぜ、上清を除き高真空中(10<sup>-3</sup>mバール)250°Cで24時間乾燥する。冷却後、THF中1Lの1.5M LiBET<sub>3</sub>溶液を加え、16時間振り混ぜたのち、澄明反応液を除去する。残渣を1.5LのTHF、THF/エタノール混液(1:1)、THFの各々で洗浄し、高真空中(10<sup>-3</sup>mバール)乾燥し、2.5%のNi金属を含む球状酸化アルミニウムが殻の形で適用される。Ni含量は、殻構造を保持しながら操作を繰り返して増加しうる。

## 実施例20

THF中、LiBET<sub>3</sub>HによるNiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oからニッケル含浸酸化アルミニウム担体の製造

270gの球状中性酸化アルミニウムを500mLの蒸留水中200g(841.7mモル)のNiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの溶液に6時間含浸する。高真空中(250°C、24h)乾燥後、実施例19に記載したと同様の方法で固体をLiBET<sub>3</sub>Hと反応させる。完了によって4.4%のニッケル含量を有するニッケル含浸酸化アルミニウムを得る。ニッケル含量は操作を繰り返すことにより増加しうる。

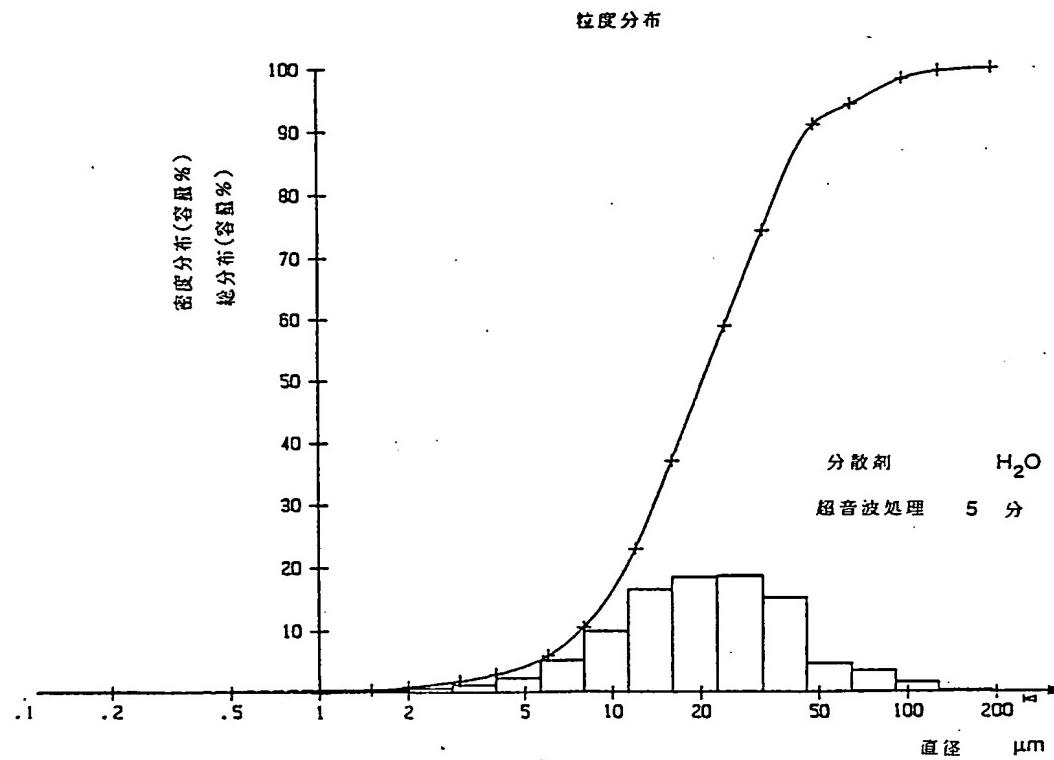
## 4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、それぞれ本発明による生成物の粒度分布を示す。

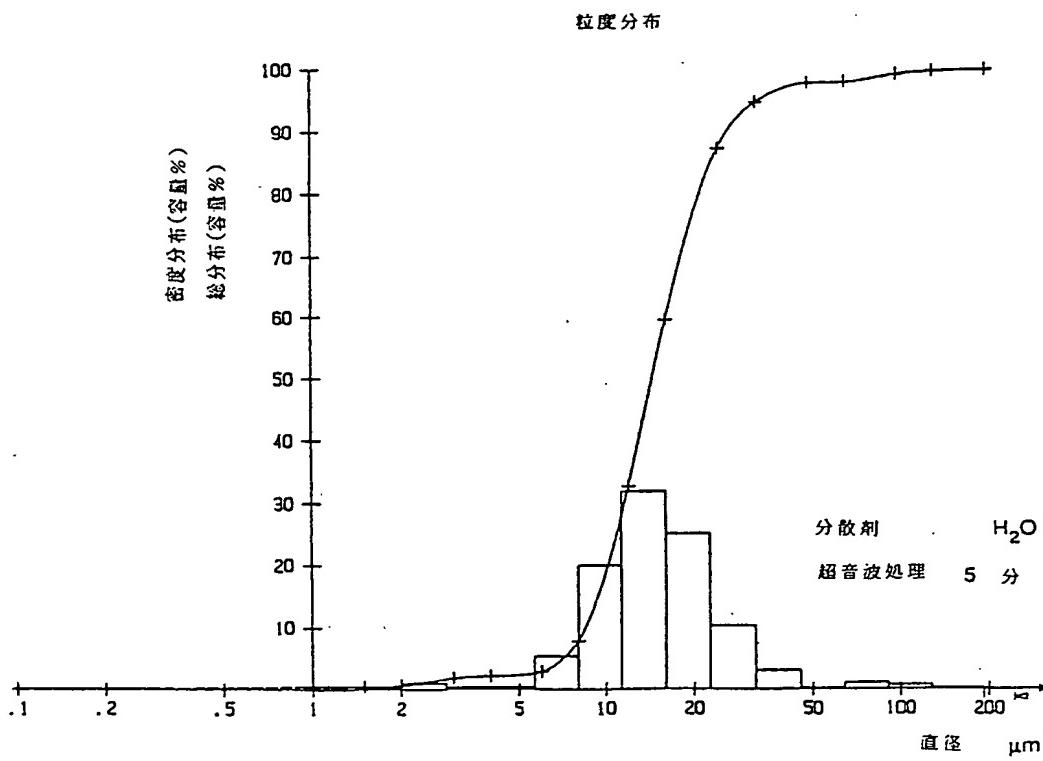
第3図、第4図及び第5図は、それぞれ本発明による生成物のX線回折図を示す。

特開平3-134106 (14)

第1図



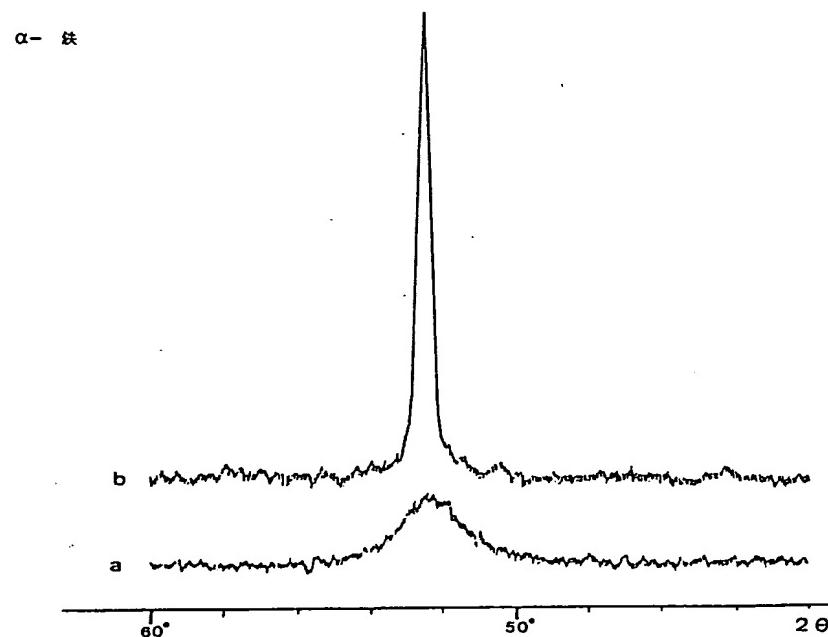
第2図



特開平3-134106 (15)

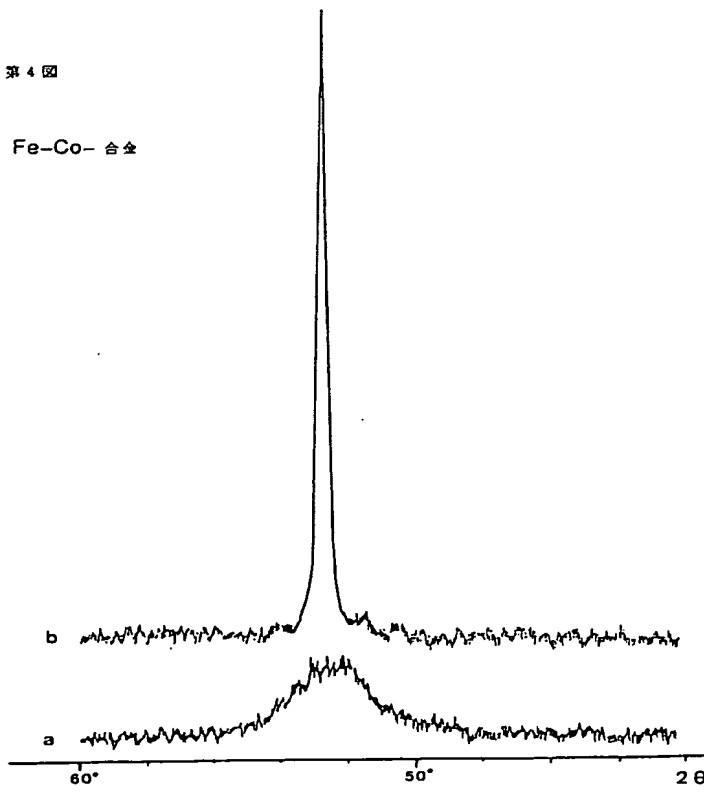
第3図 本発明によって製造された鉄粉末のX線回折図 (表2, No. 3)

- a) 未処理の原試料(品品質ないしアモルファス)
- b) 450°Cで3時間後(再結晶化 $\alpha$ -Fe)
- (FeフィルターによるCo $\alpha$ -放射線)



第4図

Fe-Co- 合金



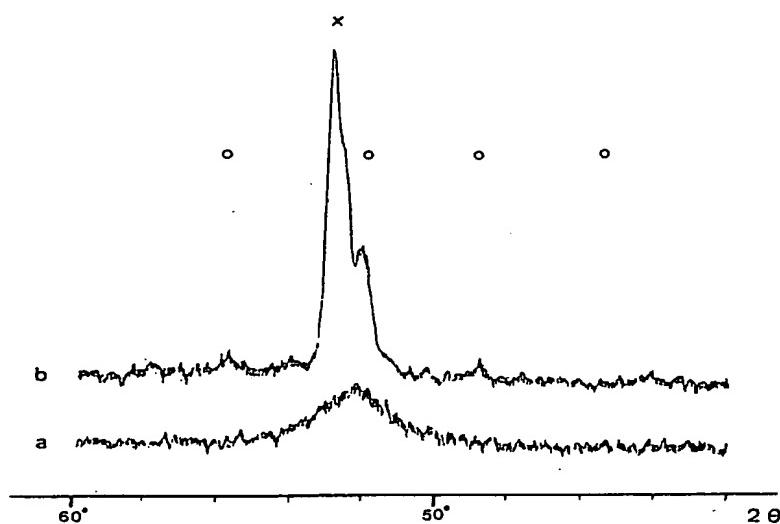
特開平3-134106 (16)

x  $\alpha$ -Fe

第5図

Fe-Co-ブレンド

○ Co (六方晶又は面心立方)



## 第1頁の続き

- |      |                    |   |
|------|--------------------|---|
| ②発明者 | ヴエルナー・ブリジュー<br>ークス | ドイツ国デー-4330 ミュールハイム／ルール、カイゼ<br>ル・ビルヘルム・プラツツ 1番地 |
| ②発明者 | トーマス・ジューセン         | ドイツ国デー-4330 ミュールハイム／ルール、カイゼ<br>ル・ビルヘルム・プラツツ 1番地 |